

⑤1

Int. Cl.:

C 07 c, 83/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

12 q, 13

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2054 661

Aktenzeichen: P 20 54 661:6

Anmeldetag: 6. November 1970

Offenlegungstag: 10. Mai 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von N-Nitroso-N-aryl-hydroxylaminen oder deren Salzen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder:

Badische Anilin- &amp; Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

⑦2

Als Erfinder benannt:

Wiersdorff, Walter-Wielant, Dr.; Zoller, Karl, Dr.; 6700 Ludwigshafen

DT 2054 661

Bedièche Anilin- &amp; Soda-Fabrik AG

2054661

Unser Zeichen: O. Z. 27 142 Ste/AR

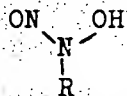
6700 Ludwigshefen, 4.11.1970

# Verfahren zur Herstellung von N-Nitroso-N-aryl-hydroxylaminen oder deren Salzen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von N-Nitroso-N-aryl-hydroxylaminen oder deren Salzen durch Umsetzung aromatischer Nitroverbindungen mit Stickstoffoxid in Gegenwart von Basen.

Es ist bekannt, beispielsweise aus Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 10/3 (1965, Seite 73), daß Nitrobenzol bei der Umsetzung mit Stickstoffoxid oder Distickstofftrioxid in essigsaure Lösung in das Benzol-diazonium-nitrat übergeführt wird.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sich N-Nitroso-N-aryl-hydroxylemine der allgemeinen Formel



in der R einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, oder deren Salze herstellen lassen, wenn man aromatische Nitroverbindungen der allgemeinen Formel  $\text{R-NO}_2$ , in der R die oben angegebene Bedeutung hat, in einem Lösungsmittel in Gegenwart von basischen Verbindungen mit Stickstoffoxid oder Distickstofftrioxid enthaltenden Gasen umsetzt und danach die erhaltenen Salze der N-Nitroso-N-aryl-hydroxylemine isoliert oder diese in ein bekanntes Weisse in die zugehörigen N-Nitroso-N-aryl-hydroxylemine überführt.

In den als Ausgangsstoffe zu verwendenden aromatischen Nitroverbindungen enthält der aromatische Kohlenwasserstoffrest im allgemeinen 6 bis 14, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Die aromatischen Reste können noch inerte Substituenten enthalten, wie Alkyl-, Alkoxy-, Amino-, Alkylemino-, Dialkylemino-, Carboxy-, Carballoxy-, Sulfo-, Nitro-, Nitril-, Hydroxygruppen und Halogenatome, wobei der Alkylrest bzw. die Alkylreste in den Alkoxy-,

2054661

O.2. 27.142

- 3 -

vorzugsweises 2 bis 10 Mol Stickstoffoxid je Mol der aromatischen Nitrosoverbindung an.

Das Verfahren nach der Erfindung kann beispielsweise durchgeführt werden, indem man in eine Lösung und bzw. oder Suspension der aromatischen Nitrosoverbindung in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart des basischen Mittels bei den angegebenen Drücken und Temperaturen Stickstoffoxid einleitet.

Es kann von Vorteil sein, gewisse Nitroverbindungen, z.B. solche, die durch Photoisomerisierung entstehen, nicht in Substanz zu isolieren und danach für das vorliegende Verfahren als Ausgangsstoff einzusetzen, sondern sie in der Lösung, in der sie entstehen, gemäß dem Verfahren der Erfindung umzusetzen.

Da die N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine in der Regel nicht sehr stabil sind, werden sie zweckmäßig in Form der Salze isoliert. Vorteilhaft isoliert man die N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine in Form solcher Salze, die das gleiche Kation enthalten wie das verwendete basische Mittel, d.h. beispielsweise als Erdalkalisalz, Ammoniumsalz, Tetraalkylammoniumsalz und insbesondere als Alkalisalz. Die Aufarbeitung kann daher beispielsweise in der Weise erfolgen, daß man das Reaktionsgemisch einengt, wobei das entsprechende Salz des N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamins als Rückstand gewonnen wird, der gegebenenfalls noch aus einem Lösungsmittel, beispielsweise einem niederen Alkohol umkristallisiert wird.

Es ist jedoch auch möglich, die N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine in Form anderer Metallsalze herzustellen, beispielsweise indem man in den das Kation des basischen Mittels enthaltenden Salzen des N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamins das Kation durch das Kation eines anderen Salzes, z.B. in der sogenannten doppelten Umsetzung, austauscht. Für die doppelte Umsetzung geeignete Salze sind beispielsweise Salze von Schwermetallen, d.h. Metallen mit einem spezifischen Gewicht von mindestens 5, wie Eisen, Kupfer, Blei, Nickel, aber auch Erdalkalimetall-Salze, z.B. Kaliumchlorid.

Aus den Salzen der N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine lassen sich die freien N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine in an sich bekannter

209820/1123

-4-



2054661

O.Z. 27 142

- 4 -

Weise, beispielsweise durch Ansäuern der Lösungen der Salze gewinnen. Beispielsweise erhält man die freien N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine, indem man zu einer wäßrigen Lösung des Salzes bis zur sauren Reaktion eine Säure, beispielsweise eine Mineralsäure, zugibt und das freiwerdende N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamin durch Extraktion mit einem Extraktionsmittel extrahiert.

Die N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine sowie insbesondere die Salze der N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine finden als Komplexbildner und als Fungizide Verwendung. Als Komplexbildner werden insbesondere die Ammonium- und die Alkalisalze der N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine verwendet.

#### Beispiel 1

In eine Lösung von 10,5 g (0,1 Mol) Nitrosobenzol und 8 g (0,2 Mol) Natriumhydroxid in 300 ml Methanol werden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  während 6 Stunden 50 Nl Stickstoffoxid eingeleitet. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird im Vakuum (12 Torr) eingeeengt und der erhaltene Rückstand nach der Umkristallisation aus Methanol getrocknet. Man erhält 13 g (81,3 % der Theorie) des Natriumsalzes des N-Nitroso-N-phenyl-hydroxylamins.

#### Beispiel 2

In eine Lösung von 4,7 g (0,031 Mol) p-Nitroso-dimethylanilin und 2,5 g (0,062 Mol) Natriumhydroxid in 150 ml Methanol werden bei  $+5^{\circ}\text{C}$  während 6 Stunden 50 Nl Stickstoffoxid eingeleitet. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingeeengt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man 4,2 g (68,6 % der Theorie) des Natriumsalzes des N-Nitroso-N-(p-dimethylaminophenyl)-hydroxylamins.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{Na}$	C	H	N	Na
theor.	47,3	4,9	20,7	11,3
gef.	47,5	5,9	20,1	10,5

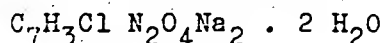
2054661

- 5 -

O.Z. 27 142

Beispiel 3

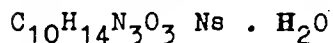
Eine Lösung von 18,2 g (0,1 Mol) 6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd und 12 g (0,3 Mol) Natriumhydroxid in 450 ml Methanol wird bei 15°C mit einer Quecksilberhochdruckdampflampe (Philips HPK 125 W) während 8 Stunden bestrahlt, wobei gleichzeitig während dieser Zeit 50 Nl Stickstoffoxid eingeleitet werden. Durch die Belichtung wird der 6-Chlor-2-nitro-benzaldehyd in 6-Chlor-2-nitrosobenzoesäure umgelagert. Die erhaltene Reaktionsmischung wird auf etwa 1/5 ihres ursprünglichen Volumens eingengt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgessugt, aus einer Mischung Aceton/Wasser umkristallisiert und getrocknet. Man erhält 16,7 g (57 % der Theorie) des Natriumsalzes des N-Nitroso-N-(2-carboxy-3-chlorphenyl)-hydroxylamins.



	C	H	N
theor.	28,3	2,4	9,4
gef.	28,1	2,5	9,1

Beispiel 4

In eine Lösung von 9,7 g (0,05 Mol) p-Nitroso-N-äthyl-N-hydroxy-äthyl-anilin und 4 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid in 300 ml Methanol werden bei +5°C während 8 Stunden 100 Nl Stickstoffoxid eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingengt, der Rückstand aus wässrigem Äthanol umkristallisiert und getrocknet. Die Ausbeute an Natriumsalz des N-Nitroso-N-(p-(N'-äthyl-N'-hydroxyäthyl)-aminophenyl)-hydroxylamins beträgt 5,8 g (44 % der Theorie).



	C	H	N	Na
theor.	45,3	6,0	15,8	8,7
gef.	45,2	6,2	15,7	8,5

Beispiel 5

In eine Lösung von 11,6 g (0,05 Mol) p-Nitroso-N-n-butyl-N-cyanoäthyl-anilin und 4 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid in 400 ml

209820/1123

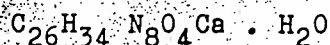
-6-

2054661

- 6 -

O.Z. 27 142

Methanol werden während 8 Stunden bei  $+10^{\circ}\text{C}$  50 Nl Stickstoffoxid eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum eingengt und der Rückstand in Wasser gelöst. Man stellt mit verdünnter Salzsäure einen pH-Wert von 7 bis 8 ein und fügt eine Lösung von 2,8 g (0,025 Mol) Kalziumchlorid in 50 ml Wasser hinzu. Der Niederschlag wird abgesaugt, aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert und getrocknet. Man erhält 6,6 g (47 % der Theorie) des Kalziumsalzes des N-Nitroso-N- $\overline{\text{p}}$ -(N'-n-butyl-N'-cyanoäthyl)-aminophenyl]-hydroxylamins.



	C	H	N	Ca
theor.	52,1	6,4	18,7	6,7
gef.	52,3	6,6	18,9	6,7

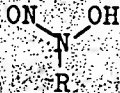
2054661

- 7 -

O.Z. 27 142

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von N-Nitroso-N-aryl-hydroxylaminen der allgemeinen Formel



in der R einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest bedeutet oder deren Salzen, dadurch gekennzeichnet, daß man aromatische Nitrosoverbindungen der allgemeinen Formel R-NO, in der R die oben angegebene Bedeutung hat, in einem Lösungsmittel in Gegenwart von basischen Mitteln mit Stickstoffoxid oder Stickstoffdioxid enthaltenden Gasen umsetzt und danach die erhaltenen Salze der N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine isoliert oder diese in an sich bekannter Weise in die zugehörigen N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamine überführt.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

*he*

209820/1123



- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click **Display Selected**.
- To print/save clean copies of selected records from browser click **Print/Save Selected**.
- To have records sent as hardcopy or via email, click **Send Results**.

<input checked="" type="checkbox"/> <b>Select All</b>	<b>Format</b>
<input checked="" type="checkbox"/> <b>Clear Selections</b>	<b>Display Selected</b> <b>Free</b>
<b>Print/Save Selected</b>	<b>Send Results</b>

1. 1/5/1

000872695

WPI Acc No: 72-32674T/197221

**N-nitroso-n-aryl-hydroxylamines prepn - from nitroso-arenes and nitrogen oxide**

Patent Assignee: BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG (BADI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 2054661	A						197221 B

Priority Applications (No Type Date): DE 2054661 A 19701106

Abstract (Basic): DE 2054661 A

N-Nitroso-N-aryl-hydroxylamines of the formula : HO-N(R)-NO (where R is an opt. substd. aromatic hydrocarbon) and their salts, which are of use as complexing agents and as fungicides, are prepd. by reacting cpds. R-NO in an inert solvent in the presence of a base with nitrogen oxide or nitrogen oxide-contg. gases and either isolating the resulting salt of (I) or converting this salt into free (I).

Title Terms: N; N; ARYL; PREPARATION; NITROGEN; OXIDE

Derwent Class: C03; E14

International Patent Class (Additional): C07C-083/02

File Segment: CPI

DERWENT WPI (Dialog® File 351): (c)1999 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> <b>Select All</b>	<b>Format</b>
<input checked="" type="checkbox"/> <b>Clear Selections</b>	<b>Display Selected</b> <b>Free</b>
<b>Print/Save Selected</b>	<b>Send Results</b>

© 1998 The Dialog Corporation plc